

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-158795

⑬ Int. Cl.⁵

C 12 P 19/14
19/16
19/22

識別記号

Z

庁内整理番号

8214-4B
8214-4B
8214-4B

⑭ 公開 平成4年(1992)6月1日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高純度マルトースの製造方法

⑯ 特 願 平2-279450

⑰ 出 願 平2(1990)10月19日

⑱ 発 明 者 新 見 匡 弘 茨城県牛久市牛久町701-28

⑱ 発 明 者 阿 部 ゆ か り 神奈川県横浜市神奈川区菅田町488 西菅田団地7-6-107

⑱ 発 明 者 形 浦 宏 一 静岡県富士市中野490-17

⑱ 発 明 者 石 井 良 文 静岡県富士市大淵3369-5

⑱ 発 明 者 加 藤 和 昭 埼玉県北葛飾郡吉川町中曽根477

⑲ 出 願 人 東和化成工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 太田 恵一

明 細 書

1. 発明の名称

高純度マルトースの製造方法

2. 特許請求の範囲

1 (1) 地上澱粉に水を加えてスターチミルクを調製し、カルシウム化合物又はバリウム化合物の存在下で加熱処理する第一工程、

(2) 第一工程で得られた加熱処理液を中和した後、酵素液化する第二工程、

(3) 第二工程で得られた液化液を酵素糖化し、固形物中のマルトース純度を85重量%以上にする第三工程、

の3工程を逐次的に実施することを特徴とする高純度マルトースの製造方法、

2 第一工程のスターチミルクの濃度が5～15重量%であり、カルシウム化合物又はバリウム化合物が水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、乳酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、酢酸カルシウム、酸化カルシウム、

水酸化バリウム、塩化バリウム、酸化バリウムからなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物である請求項1記載の高純度マルトースの製造方法、

3 第一工程の加熱処理が温度105～140℃、時間5～30分の条件で実施される請求項1又は2記載の高純度マルトースの製造方法、

4 第二工程の酵素液化が100℃以下の条件で実施される請求項1～3の何れか一つに記載の高純度マルトースの製造方法、

5 第三工程の糖化が15～48時間の条件で実施され、必要に応じて α -アミラーゼ及び/又はマルトゲニックス- α -アミラーゼを添加して実施される請求項1～4の何れか一つに記載の高純度マルトースの製造方法、

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高純度マルトースの製造方法に関するものである。

(従来の技術)

マルトース、即ち4- α -D-グルコピラノシル]-D-グルコースは古くから麦芽糖水飴の主成分として知られ、良質の甘味を有することから、食品分野で広く利用されてきた。

近年、食品加工及び医薬への利用に関し、マルトースの新たな特質が明らかにされ、その高純度品の需要が一層高くなるにつれ、高純度マルトースの有利な製造方法が望まれてきた。

高純度マルトースの製造方法については、過去に多くの方法が紹介されているが、それらの中で実施可能なものの殆どは原料として地下澱粉を用いている。

価格の比較的安いトウモロコシ澱粉等の地上澱粉を原料として採用した場合には、高純度マルトースの製造実施に困難を伴っていたが、その困難の主なもの、液化や糖化工程の際に濁りが発生しそれが製品の濁りとして残ってしまうこと、粘度が高いことにより濾過ができない場合があること、マルトースの生成率が低いことであった。

その原因は、地上澱粉の構造が比較的糖化され

った。

例えば、①溶媒を使用した場合には、食品に認可されているn-ヘキサンを使用するとその溶媒の除去が困難であり、どうしても匂い等が残ってしまうという課題があり、除去し易いアセトン等は食品用の工程中には使用できないという課題があった。

また、②イオン交換樹脂によるクロマト分離を採用した場合には、装置が極めて高価なうえに、分離の際に水が大量に混入するので、後の工程でその大量の水を除去する必要があるという課題があった。

また、③膜による糖液の分離工程を採用した場合には、膜の目詰まりが起り易くて製造が中断されることの他に前記②と同様に、設備が極めて高価なうえに、分離の際に水が大量に混入し、その後の工程で大量の水を除去する必要があるという課題もあったのである。

更に、④粒状活性炭でオリゴ糖やデキストリンを除去・精製する方法は、オリゴ糖やデキストリ

ンにくいことに由来するもので、液化や糖化やその後製品を得る際に残っている未反応のオリゴ糖やデキストリンに起因すると考えられている。

これら未反応のオリゴ糖やデキストリンを除去し、高純度マルトースを得ようとする方法が紹介されているが、その方法としては、①特開昭49-102854号公報に紹介されているような、糖化後に溶媒でオリゴ糖やデキストリンを沈殿させ、除去する方法、②特開昭50-12244号公報に紹介されているような、糖化後にイオン交換樹脂でマルトースとデキストリンを分離する方法、③特開昭51-101141号公報や特開昭52-57344号公報に紹介されているような、糖化後にオリゴ糖やデキストリンを膜で分離する方法、④特開昭55-77896号公報に紹介されているような、糖液を粒状活性炭で処理することにより精製する方法がある。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、前記のような従来の方法には、課題が残されており、充分な方法とはいえないものであ

る。ンの活性炭への保持容量が小さいので、装置を大きくするか又は活性炭の頻繁な取り替え・再生を行うかの必要があり、あまり実用的な方法とはいえないという課題があった。また、この工程中にも多量の水が混入するので、前記②や③の工程と同様の課題を併せ持っている。

本発明の目的は、比較的安価な原料である地上澱粉を用いて高純度マルトースを製造するうえで、液化や糖化の際に発生する液の濁りが製品の段階になっても除けないことや高い粘度、低い糖化率等の課題を解決し、製造工程の実施を可能にすることにある。

また本発明の他の目的は、クロマト分離工程、分蜜結晶化工程、溶媒による結晶化工程、膜による分離工程等の、課題が多く残されている工程を用いなくて高純度マルトースの製造を可能にすることである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、前記のような様々な課題を解決するため、マルトースの製造方法を鋭意研究した

結果、地上澱粉から調製したスターチミルクにカルシウム化合物又はバリウム化合物を加えて加熱処理する工程を加えることにより、濁りの原因物質を予め凝集させることが可能になり、その後の糖化等の工程での酵素活性の阻害物質も同時に凝集させられることを見出し、高純度マルトースを得ることに成功して本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、①(1) 地上澱粉に水を加えてスターチミルクを調製し、カルシウム化合物又はバリウム化合物の存在下で加熱処理する第一工程、(2) 第一工程で得られた加熱処理液を中和した後、酵素液化する第二工程、(3) 第二工程で得られた液化液を酵素糖化し、固形物中のマルトース純度を85重量%以上にする第三工程、の3工程を逐次的に実施することを特徴とする高純度マルトースの製造方法である。

また、②本発明は、第一工程のスターチミルクの濃度が5～15重量%であり、カルシウム化合物又はバリウム化合物が水酸化カルシウム、炭酸

カルシウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、乳酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、酢酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩化バリウム、酸化バリウムからなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物である前記①記載の高純度マルトースの製造方法である。

また、③本発明は、第一工程の加熱処理が温度105～140℃、時間5～30分の条件で実施される前記①又は②記載の高純度マルトースの製造方法である。

また、④本発明は、第二工程の酵素液化が100℃以下の条件で実施される前記①～③の何れか一つに記載の高純度マルトースの製造方法である。

更に、⑤本発明は、第三工程の糖化が15～48時間の条件で実施され、必要に応じて α -アミラーゼ及び/又はマルトゲンニク- α -アミラーゼを添加して実施される前記①～④の何れか一つに記載の高純度マルトースの製造方法である。

上記工程を経由して得られた高純度マルトースを、それ自体は公知の精製、濃縮、結晶化、固化、還元、乾燥、粉末化等の工程に供することによって、容易に高純度マルトースの液状、結晶状、粉末状塊状等各種形態の製品にすることができ、更に高い純度のマルトースや高純度のマルチトールを製造することも容易にできる。

以下に、本発明の内容を更に詳細に説明する。

本発明を実施するうえで、地上澱粉を使用できることが大きな利点であるが、従来から使用されていた地下澱粉も同様に使用可能なことは言うまでもない。

本発明を実施するうえでこの澱粉中のアミロースやアミロペクチンの組成も特に気にする必要はなく、使用可能な澱粉を具体的に例示すると、トウモロコシ澱粉、小麦澱粉、大麦澱粉、等の他に各種地上澱粉を挙げることができる。

本発明の第一工程では、これらの地上澱粉に水を加えてスターチミルクを調製してカルシウム化合物又はバリウム化合物の存在下で加熱処理する

が、スターチミルクの濃度としては、5～15重量%(以下単に%と云うことがある。)が好ましい。

スターチミルクの濃度が5%未満の場合には必要以上に水分が多くなり、後工程で水分を除去する必要が生じるので、経済的に不利であるという理由で、また、15%を越える場合には、この後の酵素液化、酵素糖化工程の際、その酵素反応の速度が遅く、マルトース純度の低いところでそれ以上糖化反応が進まなくなり、結果的に製品となるマルトースの純度が低下する傾向があるので好ましくない。

また、本発明の第一工程で使用するカルシウム化合物又はバリウム化合物は、品質のうえで特に制約を受けず、具体的には、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、乳酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、酢酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩化バリウム、酸化バリウム等の各種工業用や食品用、医薬用等の品質の

物が使用できる。

カルシウム化合物又はバリウム化合物の使用量は、スターチミルクの固形物重量に対して0.1～1%が好ましい。使用量が0.1%未満の場合には本発明の効果を十分に得ることができないので好ましくなく、1%を超えた場合には副反応が起こりやすくなることや、精製する際に除去する負荷が大きくなること、1%を超えても本発明の効果には大きな影響がなく、経済的に意味がないこと等の理由で好ましくない。

また、第一工程での加熱処理条件は、105～140℃、5～30分の範囲で行うことが好ましい。

この処理温度が105℃未満の場合には濁りの原因物質や糖化反応の阻害物質の除去が不十分になりがちであり、且つスターチミルクが糊状にならないことがあるので好ましくなく、140℃を超えた場合には、澱粉や糖の分解、重合、異性化等の副反応が進行するので好ましくない。

加熱処理時間が5分未満の場合には前記の処理

温度が低い場合と同様の理由で好ましくなく、30分を超えた場合には前記処理温度が140℃を超えた場合と同様の理由で好ましくない。

加熱処理後の液は、生成した凝集物を含有しているが、液化や糖化の工程中にも凝集物が成長することと、糖化終了後に糖液を精製する段階で濾過工程があることから、糖化終了後に凝集物を除去することが経済的に有利な方法である。

この簡素で経済的な工程を経由することにより濁りや高粘度の原因物質や酵素反応阻害因子が予め凝集されているので、これ以降の工程の液は、凝集物の沈降部分以外は澄明で、且つ粘度も比較的低くなり、酵素反応もマルトース純度85%以上まで順調に進行するという効果が得られる。

次に、本発明の第二工程では、第一工程で得られた加熱処理液を中和するが、中和剤の種類や品質は、前記加熱処理液を所望のpHにすることができればよく、その種類・品質共に、特に制約する必要は無く、具体的にはシュウ酸、硫酸、燐酸等の各種工業用、食品用、医薬用等の品質のもの

が使用可能である。

また、この後の工程である酵素液化、酵素糖化を経由することから、中和の終点は、使用する酵素の活性が充分に発揮される程度のpHにすること、例えば、5.5～7.5、更には、6.0～6.5程度のpH範囲にすることが好ましい。

第二工程の酵素液化には、通常の液化酵素、例えば、ノボ社製ターマミル（登録商標）、長瀬産業製スピターゼHS（登録商標）等が使用可能であり、液化反応は、通常の条件、例えば3～15分程度の反応で、DEが0.2～1.5程度になるまで行うことが、高い純度のマルトースを得るうえで好ましい。

この際の反応終点の目安としては、ヨード・澱粉反応の呈色が青～紫になる程度が良い。

液化酵素の失活も通常の加熱やpH変更等の手段で行うことができるが、例えば、温度を120℃程度にすることで達成できる。

中和・液化した後、肉眼で観察し得る程度まで生成した凝集物は、それ自体公知の方法、例えば、

濾過、遠心分離等により除去することができるが、糖化終了後の精製段階の濾過の際に一括して除去することが経済的に有利である。

次の第三工程では、第二工程で得られた液化液を酵素糖化し、固形物中のマルトース純度を85%以上にするが、糖化反応に使用する酵素としては、通常のマルトース製造用の酵素で充分であり、例えばβ-アミラーゼ、アルラナーゼ、マルトゲンニク-α-アミラーゼ、グルコアミラーゼ、α-アミラーゼの中から選ばれる1種又は2種以上の組み合わせを使用することができる。

糖化酵素の組み合わせの中でも、比較的高い純度のマルトースが得られ、しかも経済的に有利なものは、大豆由来のβ-アミラーゼとアルラナーゼの組み合わせである。

糖化条件は、純度の高いマルトースが得られる限り制約の必要はないが、例えば、大豆由来のβ-アミラーゼを基質固形分1gあたり15単位及びアルラナーゼ1.5単位を使用した場合には、pH5.0程度に調整し、温度55℃程度で24

時間反応させることが好ましく、この場合には、固形物中のマルトース純度が90%前後の高純度マルトースを得ることができる。

糖化後得られた高純度マルトースは市販の高純度マルトースに較べて十分に高いマルトース純度を有しているので、それ自体は公知の方法で精製することによって製品化することができる。

また、前記の糖化反応の終了前に、マルトゲンック- α -アミラーゼ等で補足処理することによって93~95%程度の、更に高い純度の高純度マルトースを製造することも可能であり、前記糖化や補足処理の際に α -アミラーゼを併用することにより、糖液の粘度をより一層下げ、濾過性を向上させることもできる。

(実施例)

次に実施例を掲げて本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例-1

(第一工程)

調に進行してマルトース純度約90%の糖化物を得た。

糖化物の組成を高速液体クロマトグラフィーにて測定した結果は以下の通りであった。

一糖	0.0%
二糖	90.6%
三糖	5.8%
四糖以上のオリゴ糖	3.6%

この後、粉末活性炭を添加して脱色・脱臭し、イオン交換樹脂により脱イオンし、固形物中のマルトース純度が90.6%である高純度マルトース精製品を得た。

精製品の液は澄明な濁りのないものであり、活性炭の濾過やイオン交換樹脂塔への通液の際の困難さは無かった。

実施例-2

(第一工程)

実施例-1と同じコーンスターチを用いてスターチミルクの固形分濃度を6%とし、水酸化カルシウムを14g添加・混合して115℃にて9分

日本食品化工機製のコーンスターチイエロー(商品名コーンスターチY)2.0kgを水に溶いて固形分濃度10%のスターチミルクとし、水酸化カルシウム4.25gを添加・混合して125℃にて15分間加熱糖化し、次に、糖化物を90℃まで冷却した。

(第二工程)

その後、濃度10%のシュウ酸を滴下してpH6.2まで中和した。

上記で得た糖化・中和液に耐熱液化酵素[長瀬産業製、スピターゼHS]3u/g基質固形分(以下DSと略する。)を添加して92℃にて約10分間加熱液化後、反応を停止させて、DE1.0の液化物を得た。

(第三工程)

次に、第二工程で得た液化物を温度55℃、pH5.0に調整した後、20u/gDSの長瀬産業製 β -アミラーゼ#1500及び1.5u/gDSのノボ社製プロモザイムTM200Lを添加し、約24時間糖化した結果、酵素反応が順

間加熱糖化した。

次に、糖化物を95℃まで冷却した。

(第二工程)

その後、濃度10%のシュウ酸を滴下してpH6.0まで中和した。

上記で得た糖化・中和液に耐熱液化酵素[長瀬産業製、スピターゼHS]4u/gDSを添加して、95℃約5分間加熱液化後、反応を停止させて、DE約1.4の液化物を得た。

(第三工程)

次に、第二工程で得た液化物を温度50~55℃、pH5.1に調整した後、20u/gDSの長瀬産業製 β -アミラーゼ#1500及び1.5u/gDSのノボ社製プロモザイムTM200Lを添加し、約24時間糖化してマルトース純度約90%の糖化物を得た。

反応開始後24時間目の糖化物の組成を高速液体クロマトグラフィーにて測定した結果は以下の通りであった。

一糖	0.0%
----	------

二糖	90.2%
三糖	5.7%
四糖以上のオリゴ糖	4.1%

更に、反応開始後24時間目に3u/gDSの長瀬産業製スピターゼPN4及び7u/gDSのノボ社製マルトゲナーゼを添加し、糖化反応を22時間継続した後、糖液を活性炭及びイオン交換樹脂で精製した結果、下記の糖組成の、固形物中のマルトース純度が94.0%である高純度マルトースを得た。

一糖	3.3%
二糖	94.0%
三糖	0.4%
四糖以上のオリゴ糖	2.3%

実施例-3

実施例-1と同じコーンスターチを用いてスターチミルクの固形分濃度を13%とし、水酸化カルシウムを基質固形分に対して0.3%に相当する量添加・混合して130℃にて4分間加熱糖化した。

三糖	6.5%
四糖以上のオリゴ糖	5.8%

更に、反応開始後24時間目に10u/gDSの長瀬産業製スピターゼPN4及び5u/gDSのノボ社製マルトゲナーゼを添加し、糖化反応を15時間継続した後、糖液を活性炭及びイオン交換樹脂で精製した結果、下記の糖組成の、固形物中のマルトース純度が92.8%である高純度マルトースを得た。

一糖	3.7%
二糖	92.8%
三糖	0.8%
四糖以上のオリゴ糖	2.7%

(発明の効果)

以上に述べたように、本発明を実施することにより、経済的に有利な地上澱粉を原料として用いることが可能になり、溶媒を使用することなく、安価な装置で、工程中の水も比較的少ない、簡素で且つ経済的な工程により、高純度マルトースを製造することができる。

次に、糊化物を90℃まで冷却した。

(第二工程)

その後、濃度10%のシュウ酸を滴下してpH6.2まで中和した。

上記で得た糊化・中和液に耐熱液化酵素[ノボ社製、ターマミル]3u/gDSを添加して、88℃約12分間加熱液化後、反応を停止させて、DE約0.7の液化物を得た。

(第三工程)

次に、第二工程で得た液化物を温度50~55℃、pH5.1に調整した後、40u/gDSの長瀬産業製β-アミラーゼ#1500及び3.0u/gDSのノボ社製プロモザイムTM200Lを添加し、約24時間糖化してマルトース純度約84%の糖化物を得た。

反応開始後24時間目の糖化物の組成を高遠液体クロマトグラフィーにて測定した結果は以下の通りであった。

一糖	0.0%
二糖	87.7%

更に、従来から経済的に除去することが困難とされていた製品の濁りの原因物質や、半製品の高粘度の原因物質や酵素反応阻害因子が予め凝集されているので、液化や糖化工程が順調に進行して85%以上のマルトース純度が得られ、凝集した物質は分離しやすく、且つ濾過工程での粘度も比較的低くなり、濁りのない製品が得られるという効果が得られる。

特許出願人 東和化成工業株式会社
代理人 太田 恵一